

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

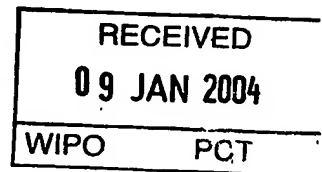
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 8 3 8 3 5
Application Number:

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 2 8 3 8 3 5]

出 願 人 株式会社アライドマテリアル
Applicant(s): 住友電気工業株式会社

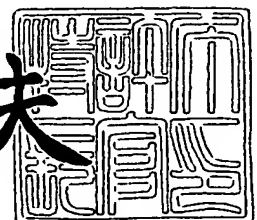


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P-438
【提出日】 平成15年 7月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B23P 15/28
C23C 16/02

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県加東郡滝野町河高字黒石 1 8 1 6 番 1 7 4 号 株式会社ア
ライドマテリアル 播磨製作所内
【氏名】 風早 克夫

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県加東郡滝野町河高字黒石 1 8 1 6 番 1 7 4 号 株式会社ア
ライドマテリアル 播磨製作所内
【氏名】 河合 成宜

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県加東郡滝野町河高字黒石 1 8 1 6 番 1 7 4 号 株式会社ア
ライドマテリアル 播磨製作所内
【氏名】 松本 寧

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹
製作所内
【氏名】 石橋 恵二

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹
製作所内
【氏名】 今井 貴浩

【特許出願人】
【識別番号】 000220103
【氏名又は名称】 株式会社アライドマテリアル
【代表者】 関 敦

【特許出願人】
【識別番号】 000002130
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社
【代表者】 岡山 紀男

【代理人】
【識別番号】 100100147
【弁理士】
【氏名又は名称】 山野 宏

【選任した代理人】
【識別番号】 100070851
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 秀實

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-222618
【出願日】 平成14年 7月31日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 056188
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9715686
【包括委任状番号】 0211056

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

基材の表面にダイヤモンドの膜が被覆されたダイヤモンド膜被覆工具であって、
前記基材が超硬合金またはサーメットであり、
前記ダイヤモンド膜の成長表面を構成するダイヤモンド結晶粒子の平均粒径が $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、
前記ダイヤモンド膜の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であり、
前記ダイヤモンド膜の平均表面粗さが R_a で $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.2 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 2】

前記ダイヤモンド結晶粒子は微細ダイヤモンドが集合して形成され、
前記ダイヤモンド膜の断面において、微細ダイヤモンドがダイヤモンド膜の成長方向に細長く配列し、かつその短径が $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 3】

前記微細ダイヤモンドのアスペクト比が 2 以上 20 以下であることを特徴とする請求項 2 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 4】

前記微細ダイヤモンドの少なくとも一部が、杉の葉状に形成されていることを特徴とする請求項 2 または 3 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 5】

前記ダイヤモンド膜をラマン分光分析して得られたダイヤモンドのピークの高さ D とグラファイトまたは不定形炭素のピーク高さ G の関係が、 $5 \geq D/G \geq 0.5$ であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 6】

前記ダイヤモンド膜を X 線回折測定した際のダイヤモンド結晶面 (220) のピーク強度 I_{220} とダイヤモンド結晶面 (111) 、 (220) 、 (311) 、 (400) および (331) のピーク強度の合計 I_t との比 I_{220}/I_t が 0.6 以上であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 7】

前記ダイヤモンド膜の水素含有量は、原子比で 1% 以上 5% 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 8】

前記ダイヤモンドの膜の断面構造において基材から膜厚の 70% までが単層の被覆膜であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 9】

前記基材として 0.1 質量% 以上 6 質量% 以下の C_o を含有する超硬合金を用いることを特徴とする請求項 1～8 に記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 10】

前記基材の飽和磁化の値が $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\}$ ($G \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$) 以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\}$ ($G \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$) 以下の値であることを特徴とする請求項 9 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 11】

前記 C_o の一部を C_r で置換した基材の飽和磁化の値が $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} \times 0.93$ ($G \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$) 以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\}$ ($G \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$) 以下の値であることを特徴とする請求項 9 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 12】

前記ダイヤモンド膜が基材表面に部分的に被覆され、

ダイヤモンド膜の外縁から基材表面に沿って 5 mm 以上離れた部分の基材における飽和磁化の値が下記要件 A を満たすことを特徴とする請求項 9 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

° A: $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3 / g)$ 以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3 / g)$ 以下
【請求項 13】

基材の C o の一部が C r で置換され、
前記ダイヤモンド膜が基材表面に部分的に被覆され、
ダイヤモンド膜の外縁から基材表面に沿って 5 mm 以上離れた部分の基材における飽和磁化の値が下記要件 B を満たすことを特徴とする請求項 9 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

° B: $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} \times 0.93 (G \cdot cm^3 / g)$ 以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3 / g)$ 以下の値
【請求項 14】

前記ダイヤモンド膜の表面を原子間力顕微鏡で測定した凹凸の RMS (二乗平均値) が 15 nm 以上 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 15】
前記基材表面付近の結合相量は、前記基材内部の結合相量より少なくなる組成をなし、前記結合相量の少ない組成の部分の深さは $1 \mu m$ 以上 $20 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 16】
前記ダイヤモンド膜が気相合成されたままのダイヤモンド膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載のダイヤモンド膜被覆工具。

【請求項 17】
基材の表面にダイヤモンドの膜が被覆されたダイヤモンド膜被覆工具の製造方法であって、

前記基材として工具形状をした超硬合金又はサーメットを準備し、
前記基材を浸炭処理した後、
水素と炭化水素の混合ガス中、圧力 $0.13 \sim 6.5 kPa$ の雰囲気では、基材にダイヤモンド膜を被覆することを特徴とするダイヤモンド膜被覆工具の製造方法。

【請求項 18】
前記浸炭処理した後に、前記基材表面に平均粒径が 500 \AA (50 nm) 以下のダイヤモンドを塗布することを特徴とする請求項 17 に記載のダイヤモンド膜被覆工具の製造方法。

【請求項 19】
前記塗布するダイヤモンドは、多結晶ダイヤモンドであることを特徴とする請求項 18 記載のダイヤモンド膜被覆工具の製造方法。

【請求項 20】
前記浸炭処理と前記ダイヤモンド塗布の間に、前記基材表面の酸処理を行って結合相金属の一部を除去することを特徴とする請求項 17 または 18 記載のダイヤモンド膜被覆工具の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ダイヤモンド膜被覆工具およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、切削工具や耐摩耗工具などに使用されるダイヤモンド膜被覆工具およびその製造方法に関するものである。特にアルミ合金やマグネシウム合金などの難切削性でかつ加工面粗さが小さいことが要求される分野、ガラスエポキシ樹脂への穴開けなど切れ刃のシャープさや耐溶着性が要求される分野、あるいはセミドライ切削の分野で使用されるダイヤモンド膜被覆工具およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、超硬合金や窒化珪素あるいは炭化珪素などのセラミックスを基材とし、これに耐摩耗性や耐溶着性を向上させるためにダイヤモンド膜を被覆した切削工具や耐摩耗工具などが知られている。一般にこれらのダイヤモンド膜は化学的気相合成法などにより被覆され、ダイヤモンド膜を構成するダイヤモンドの結晶粒径は $4\mu\text{m}$ 程度より大きいものであった。このような従来のダイヤモンド膜の被覆過程における結晶の成長状態を図3に示す。この方法では、例えば基材5をCVD装置内にセットし所定の条件にすると、図3(a)に示すように基材5表面にダイヤモンドの核1が生成される。そして、設定条件を変更して核1を成長させると、図3(b)に示すように核1が主に基材5の表面と垂直方向へ成長して結晶粒子2となり、この結晶粒子2同士が接合してダイヤモンド膜6が形成される。

【0003】

上記のようにダイヤモンドの結晶粒径Wが大きいと、ダイヤモンド膜6の表面にはミクロンオーダーのシャープなV字型の凹凸ができてしまい、表面に光沢がないものになっている。また、切削工具などに使用する場合、上記の凹凸がすなわち工具の表面粗さであり、その凹凸の一部が加工物に転写されるため加工面粗さも悪くなり、しかも凹凸が強固に切り屑を保持して溶着を招くため、工具の性能が低下し、問題となっていた。

【0004】

上記のような問題を解決するため、近年ではダイヤモンド膜を構成するダイヤモンドの結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の微粒結晶で構成されるダイヤモンド膜被覆工具が提案されている。この例として、特許文献1では、ダイヤモンドの結晶粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であり、ダイヤモンド膜の表面粗さを R_{max} を $3\mu\text{m}$ 以下としたダイヤモンド膜被覆工具が提案されている。

【0005】

特許文献2では、ダイヤモンド膜の表面の結晶粒径を $2\mu\text{m}$ 以下としたダイヤモンド膜被覆工具が提案されている。この発明では、結晶粒径を $2\mu\text{m}$ 以下とするために、製造方法も提案されている。この製造方法におけるダイヤモンドの成長状態を図4に示す。この製造方法では、図4(a)のように基材5上にダイヤモンドの核1を生成させ、この核1を図4(b)に示すように成長させて成長方向の結晶粒径Wが $1\mu\text{m}$ になった時点で成長を停止させる。次に、図4(c)に示すように、再び核1を生成させる条件に設定して、成長したダイヤモンド結晶粒子2上にダイヤモンドの核1を生成させる。そして、図4(d)に示すように、この核1を成長させて、最初のダイヤモンド結晶粒子2上にさらにダイヤモンド結晶粒子2を形成させる。この場合も、結晶粒径Wが $1\mu\text{m}$ になった時点で成長を停止させる。

【0006】

さらに、図4(c)および図4(d)の工程を繰り返すことによって、ダイヤモンド膜6を形成する方法が提案されている。これらの発明では、ダイヤモンドの結晶粒径が小さいのでダイヤモンド膜6の表面の凹凸が小さく、加工面粗さが良くなるものとされている。

【特許文献1】特開平11-58106号公報

第3～5頁、図5、6、

7

【特許文献2】特開2002-79406号公報

第2、4～7頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、結晶粒径を小さくしている割には、加工面粗さが向上しないという問題が出てくる恐れがある。その理由として、ダイヤモンド膜を被覆することで刃先が粗粒の場合と同じように丸みを帯びる上、表面自体が滑らか過ぎるため被加工物への食い付きが悪くなって、ビビリや工具の逃げを生じてしまうことが考えられる。また、加工時に切削液を極少量しか使用しないセミドライ切削においては、切削液を効率よく作用部に供給する必要があるが、滑らかすぎると切削液が保持されず作用部に供給することができなくなるため、加工精度や工具寿命が悪くなるという問題が発生する。

【0008】

以上のような問題に鑑み、本発明は、被加工物への食い付きが良く、セミドライ切削においても切削液を加工部に効率よく供給でき、加工精度や工具寿命の優れたダイヤモンド膜被覆工具およびその製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、基材にダイヤモンド膜を被覆するにあたり、特定の条件でダイヤモンド集合体を形成させ、これらを成長させて優れた特性を持つダイヤモンド膜を形成することができた。すなわち、ダイヤモンド結晶の粒径が小さく、薄いダイヤモンド膜であって、被覆膜の表面が滑らかであり、加工時において切れ刃の食い付きが良く、セミドライ切削で切削液が保持されやすいダイヤモンド膜被覆工具が得られることを発明者らは見出した。

【0010】

本発明のダイヤモンド膜被覆工具の第1の特徴は、基材の表面にダイヤモンドの膜が被覆されたダイヤモンド膜被覆工具であって、基材が超硬合金またはサーメットであり、ダイヤモンド膜の成長表面を構成するダイヤモンド結晶粒子の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下であり、ダイヤモンド膜の厚さが $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、ダイヤモンド膜の平均表面粗さ R_a が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下である点にある。ここにおいて、平均粒径は走査型電子顕微鏡（SEM）による表面観察によって得られる値である。

【0011】

基材の超硬合金またはサーメットは、高い硬度および強度を持ち、基材に適切な条件で成膜を行うと非常に優れた切削工具となる。ここで超硬合金とは、硬質相が主として炭化タングステンで結合相がコバルトからなる焼結体で、サーメットとは硬質相が炭化チタン、窒化チタンや炭化タングステンで結合相がコバルトやニッケルからなる焼結体である。超硬合金の表面は、研磨より粗い研削の方が望ましい。超硬合金の表面状態がダイヤモンド被覆膜の表面に現れて、被削材への食い付きが良くなるからである。

【0012】

ダイヤモンド膜の厚みは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である。 $0.1\mu\text{m}$ 以上とするのは、ダイヤモンド膜が切削工具や耐摩耗工具としての強度を維持するために必要な厚みである。また、 $20\mu\text{m}$ 以下とするのは、これより膜厚が厚くなると膜中の残留応力が大きくなり、基材である超硬合金やサーメットからダイヤモンド膜が剥離しやすくなるためである。 $3\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下の方がさらに望ましい。また、面粗さ R_a は $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0013】

本発明のダイヤモンド膜被覆工具の第2の特徴は、ダイヤモンド膜の断面において、微細ダイヤモンドがダイヤモンド膜の成長方向に細長く配列し、かつその短径が $0.001\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下である点にある。なお、ダイヤモンド結晶粒子は微細ダイヤモンドが集合して形成されたものである。通常の気相合成粗粒ダイヤモンド膜で本発明と同じ厚さを持つ場合、その破断面におけるダイヤモンドの結晶の長さとはほぼ同じである。一方、本発明において細長い微細ダイヤモンドとなる理由は、微細ダイヤモンドの長さが概略 $1\mu\text{m}$ 未満で成長が停止し、その先に新たに細長い微細ダイヤモンドが成長するという

過程を繰り返すためと考えられる。この結果、短径の大きさも上記のように制限される。このような状態は、後述するように断面を研磨、エッチングして観察できる。なお後述するように、微細ダイヤモンドを一次粒子とし、それらが集まってダイヤモンド結晶粒子となる。

【0014】

本発明の第3の特徴は、細長い微細ダイヤモンドのアスペクト比が2以上20以下であるダイヤモンド膜被覆工具である。微細ダイヤモンドの長径を短径で割った値であるアスペクト比の、さらに望ましい範囲は、概略2以上10以下である。アスペクト比が大きすぎると微細ダイヤモンドの硬さが低下し摩耗し易くなる。

【0015】

本発明の第4の特徴は、細長い微細ダイヤモンドの少なくとも一部が、杉の葉状に形成されていることである。この原因は、まだ解明されていないが微細ダイヤモンドが双晶を形成しているためと推定される。

【0016】

本発明の第5の特徴は、ダイヤモンド膜をラマン分光分析して得られたダイヤモンドのピークの高さDとグラファイトまたは不定形炭素のピーク高さGの関係が、D/Gの値が5以下で且つ0.5以上であることである。この領域にあると、ダイヤモンド結晶の粒子径が大きくなり、微小なままで成膜できる。なお、ラマン分光分析において 1333 cm^{-1} 付近に現れるピークDは、ダイヤモンドのSP³混成軌道に起因するピークであり、 $1550 \pm 150\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるピークGは、グラファイトや不定形炭素などに存在するSP²混成軌道に起因するピークである。よって、D/Gの値が高ければ高いほど完全なダイヤモンド膜ということができる。

【0017】

本発明の第6の特徴は、ダイヤモンド膜をX線回折測定した際のダイヤモンド結晶面(220)のピーク強度 I_{220} とダイヤモンド結晶面(111)、(220)、(311)、(400)および(331)のピーク強度の合計 I_t との比 I_{220}/I_t が0.6以上としたことである。ダイヤモンド膜の成長面が、上記の配向をしていることは、本発明で得られたダイヤモンド膜の結晶配向上の特徴である。

【0018】

本発明の第7の特徴は、前記ダイヤモンド膜の水素含有量が、原子比で1%以上5%以下としたことである。1at%以上とすることで、ダイヤモンド膜の弾性率が低下し、亀裂が発生しにくくなるので、ダイヤモンド膜の剥離が防止される。また、5at%以下とするのは、これより多いとダイヤモンド膜の硬さが低くなるためにダイヤモンド膜被覆工具としての性能が出ないためである。通常、ダイヤモンドのような結晶性の高いものに、これほどの量の水素を含有させることは難しい。本発明におけるダイヤモンド膜は、上記の如く大量に水素を含有すると共に、ダイヤモンド結晶構造も持つためXRD(X線回折)分析でダイヤモンドのピークが存在する。

【0019】

ここで、ダイヤモンド膜中の水素含有量の測定方法について説明する。ダイヤモンド膜中の水素含有量の測定は、Si基板等の単一元素の基板上に被覆したものについては赤外吸光分析で測定できるが、超硬合金など多元素の基板上に被覆した場合、精度良く測定することは困難である。そこで本願発明においては、超硬基板上に被覆したダイヤモンド膜中の水素含有量は水素前方散乱分析法(HFS)とラザフォード後方散乱分析法(RBS)を組み合わせることにより精度良く測定を行っている。この測定方法は、例えば、東レリサーチセンターTHE TRC NEWS No.81(Oct.2002)の第31~34頁に記載されている。

【0020】

本発明の第8の特徴は、ダイヤモンドの膜の断面構造において基材から膜厚の70%までが単層の被覆膜であることにある。本発明のダイヤモンド膜は、わずかな条件の違いにより膜の成長速度が異なるので、膜厚が予定の70%程度以上になったとき、一時停止し

て膜厚を測定する。そして、追加で形成する膜の厚さを定め、それまでの成膜条件と同じ条件にて追加の成膜を行うことが多い。そのときは、成膜を中止した痕跡が膜中に残るので、途中止めた回数だけの層ができる。従い、基材から膜厚の少なくとも70%までが単層である。それ以上は、単層または複層である。

【0021】

本発明の第9の特徴は、基材として0.1質量%以上6質量%以下のCoを含有する超硬合金を用いることである。Coは、ダイヤモンドの成膜に悪影響を与えるので、少量の方が望ましく6質量%以下とし、また超硬合金を工業的に製作できる下限の0.1質量%を下限とした。Coの一部をCrやVで置換して焼結すると、硬質相である炭化タングステンの結晶成長が抑制され微細な硬質相を持つ強度の高い超硬合金とすることができる。

【0022】

本発明の第10の特徴は、基材の飽和磁化の値が $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3 / g)$ 以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3 / g)$ 以下とすることである。通常、超硬合金中のCoの飽和磁化の値は、1600~2023 ($G \cdot cm^3 / g$) の間にある。しかしながら、本願においては1900~2023 ($G \cdot cm^3 / g$) の間が望ましい。飽和磁化とは、磁気飽和での磁化の強さであり、Coなどのような強磁性体では自発磁化の強さに等しい。

【0023】

飽和磁化の値は、超硬合金中のCo量やCo中の固溶物質および合金中の炭素量に依存する。合金中の炭素量が多くなると、Co中に固溶しているWがWCとして析出していくため少なくなり、Coの飽和磁化の値が大きくなる。従って、超硬合金の飽和磁化の値が上に記した下限より小さいと、超硬合金中の炭素量が不足し、成膜時に基材上のダイヤモンド核の発生密度が小さくなる。上限を越えると超硬合金中に遊離炭素が析出し強度が低下する。本発明では、ダイヤモンドを塗布しそれが種となり、種の上に核が発生すると考えられるが、塗布するダイヤモンドは微小なので浸炭量が少ないとダイヤモンドは炭素となって超硬合金の中に拡散してしまう。

【0024】

本発明の第11の特徴は、Coの一部をCrで置換した基材の飽和磁化の値が $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} \times 0.93 (G \cdot cm^3 / g)$ 以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3 / g)$ 以下の値としたことである。超硬合金の結合相がCrを含有した場合、飽和磁化の値が7%程度低下するからである。

【0025】

本発明の第12の特徴は、前記ダイヤモンド膜が基材表面に部分的に被覆され、ダイヤモンド膜の外縁から基材表面に沿って5mm以上離れた部分の基材における飽和磁気の値が下記要件Aを満たすことにある。

A: $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3 / g)$ 以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3 / g)$ 以下

【0026】

被覆部のみ浸炭処理を行った場合、例えば処理面であっても未処理面付近は浸炭が不十分になり剥離の原因となる。従って部分的に被覆される場合、本発明では、ダイヤモンド被覆部から少なくとも5mm以上離れた部分まで浸炭しておくことが望ましい。フィラメント法で被覆膜を成長させる場合、予備の加熱装置を用いて被覆される面より5mm以上はなれたところまで加熱して浸炭する。

【0027】

本発明の第13の特徴は、前記基材のCoの一部がCrで置換され、前記ダイヤモンド膜が基材表面に部分的に被覆され、ダイヤモンド膜の外縁から基材表面に沿って5mm以上離れた部分の基材における飽和磁化の値が下記要件Bを満たすことを特徴とする。

B: $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} \times 0.93 (G \cdot cm$

$^3/\text{g}$) 以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\}$ ($\text{G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$) 以下の値

【0028】

この構成は、基材のC oの一部がC rで置換された場合についての飽和磁化の値の規定である。この場合も、ダイヤモンド被覆部から少なくとも5 mm以上離れた部分まで浸炭して飽和磁化の値を限定しておくことで、ダイヤモンド膜の剥離を抑制することができる。

【0029】

本発明の第14の特徴は、前記ダイヤモンド膜の表面を原子間力顕微鏡で測定した凹凸のRMS (二乗平均値) が15 nm以上200 nm以下とすることである。RMS (root-mean-square average) とは、振幅に関するパラメーターのひとつで二乗平均値と呼ばれるものである。しかしながら、この明細書ではダイヤモンド表面を原子間力顕微鏡で測定した凹凸のRMSを、単にRMSという。前記したこのパラメーターは面の輝きや光が反射した時の散乱の指標となる。RMSを15 nm以上200 nm以下とすることで切削性能、切削液の保持力向上とともに外観も優れたものとなる。より好ましくは15 nm以上100 nm以下である。

【0030】

本発明の第15の特徴は、基材表面付近の結合相量を、基材内部の結合相量より少なくする組成をなし、前記結合相量が少ない組成の部分の深さは1 μm 以上20 μm 以下とすることである。ここでいう結合相とはC oやN iなどの鉄族金属を表す。基材表面付近を1 μm 以上の深さにわたって結合相量が少ない組成とすることで、基材中の結合相が煤を発生させることを防止でき、ダイヤモンド膜の密着力を向上させることができる。また、結合相量が少ない組成の部分の深さを20 μm 以下とすることで基材表面付近の強度を維持させることができる。本発明では、上記のようにダイヤモンドの結晶粒径が小さく、セミドライ切削でも切削液の保持力が大きいために非常に切削抵抗が低くなる。よって表面から20 μm の深さまでであれば結合相量の少ない相を形成させても工具折損等は生じず、基材表面には膜密着力低下を招く結合相金属を大幅に少なくすることができるのでダイヤモンド膜の密着力が極めて向上する。

【0031】

本発明の第16の特徴は、ダイヤモンド膜が気相合成されたままのダイヤモンド膜としたことにある。本発明のダイヤモンド膜はそのまま使用することができる。従来の粗粒ダイヤモンド膜を被覆した切削工具では、ダイヤモンド膜の凹凸が大きく切削面が悪くなるので、セミドライ切削など溶着のひどくなる用途では使用できなかった。しかしながら、本発明では成長面が滑らかなので、成長面のままで切削工具として利用できる。あまり表面が滑らか過ぎると、工具の被削材への食い付きが悪くなるので、基材を研磨するのではなく研削して研削痕の付いた面の上にダイヤモンド膜を被覆すると、基材の表面粗さが被覆膜の表面形状に影響を与えて食い付きが良くなる。切削工具において切刃部の逃げ面の表面粗さが小さすぎると食い付きが悪くなり、被削材によってはバニッシュ作用が発生するため切削抵抗が高くなってビビリや焼けなどが発生する。

【0032】

本発明のダイヤモンド膜被覆工具の製造方法における第1の特徴は、基材の表面にダイヤモンドの膜が被覆されたダイヤモンド膜被覆工具の製造方法であって、基材として工具形状をした超硬合金又はサーメットを準備し、基材を浸炭処理した後、水素と炭化水素の混合ガス中、圧力0.13～6.5 kPaの雰囲気中で基材にダイヤモンド膜を被覆することにある。ダイヤモンドの形成は生産の観点から熱フィラメントCVD法またはマイクロ波プラズマCVD法が最も好ましいが、プラズマジェット法、アーク放電プラズマCVD法または高周波プラズマCVD法でも技術的には問題はない。

【0033】

基材に超硬合金またはサーメットを使い、その結合相金属とは既述の通りコバルトやニッケルである。上記のような基材を熱処理して浸炭させ、特定の条件によりダイヤモンド

結晶を成長させてダイヤモンド膜を被覆することで、多結晶のダイヤモンド集合体を高密度で形成することができる。

【0034】

また、浸炭処理後に形成した多結晶のダイヤモンド集合体は未処理の基材に形成させた場合と比較して一つの集合体に存在するダイヤモンドは微細で数も多いことも特徴である。その結果、ダイヤモンド結晶粒子の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下のダイヤモンド膜を容易に得ることができる。浸炭工程と被覆工程という2つの要素はどちらも必要不可欠であり、一方が欠けると満足の行く結果は得られない。また、上記の工程では基材の硬質相粒子も成長させることができる。ここでいう硬質相粒子とは、WC、TaC、NbC、VC、Cr₃C₂、TiC、Mo₂Cなどの硬質炭化物を指す。硬質相粒子の成長によりダイヤモンド膜の密着力は非常に強固となる。基材への浸炭方法としては、特許第2772494号公報に記載の方法や特願2001-277743において提案した方法により効果的に行う事ができる。

【0035】

本発明における製造方法の第2の特徴は、浸炭処理した後に、基材表面に平均粒径が 500\AA (50nm) 以下のダイヤモンドを塗布することである。こうすることにより、核発生密度をより向上させることができ、ダイヤモンド結晶粒径の小さいダイヤモンド膜を得やすくなる。塗布するダイヤモンドの粒径は小さいほど良いが、現在入手できる最小径は 20\AA (2nm) 程度までである。また、平均粒径を 500\AA (50nm) 以下とするのは、これより大きいと成長した際に集合体が大きくなりすぎてしまう可能性があるためである。

【0036】

本発明における製造方法の第3の特徴は、塗布するダイヤモンドは、多結晶ダイヤモンドであることが望ましい。塗布するダイヤモンドはダイヤモンド成長の核となるが、核が多結晶であれば生成するダイヤモンドも多結晶となり易く、微細なダイヤモンド結晶を得るうえで、単結晶よりも多結晶ダイヤを塗布することが望ましい。成長前の核を多結晶ダイヤモンドとしておく方が多結晶のダイヤモンド集合体を得やすいためである。

【0037】

好ましくは、ダイヤモンドを超音波により塗布することである。強固に且つ密度高くダイヤモンドを基材上に塗布することができるためである。

【0038】

本発明における製造方法の第4の特徴は、浸炭処理とダイヤモンド塗布の間に、基材表面を酸処理して結合相金属の一部を除去することである。酸処理を行うことで、基材表面の結合相金属が減少し、ダイヤモンド膜と基材との密着力が向上する。

【発明の効果】

【0039】

以上の説明からわかるように、本発明のダイヤモンド膜被覆工具によれば、ダイヤモンド膜表面に溶着しにくく、加工面粗さの良好な加工が可能になる。しかも、ダイヤモンド膜が基材から剥離しにくく寿命の長い工具とすることができる。また、本発明のダイヤモンド膜被覆工具の製造方法によれば、ダイヤモンドの核の成長を抑制して結晶粒径が小さいダイヤモンド膜とすることができ、高精度な加工のできるダイヤモンド膜被覆工具を容易に製造することができる。タップのような工具にも、本発明のダイヤモンド膜を塗布すると溶着の少ない工具を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0040】

本発明のダイヤモンド膜被覆工具における表面付近の概念図を図1に示す。ただし、この図1には、ダイヤモンド膜6の表面に存在する結晶粒子のみを記載し、ダイヤモンド膜6の内部のものは省略してある。図2は、本発明におけるダイヤモンド膜の成膜状態をモデル的に示したものであり、図3、4は成膜状態の従来例を示したものである。図5はダイヤモンド膜の表面顕微鏡写真であり、図5(a)、(b)は本発明のもの、また(c)は従来例のダ

ダイヤモンド膜をAFM(原子間力顕微鏡)で観察したものであり、図5(d)は、本発明のダイヤモンド膜をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察したものである。図6(a)、(b)は、本発明で得られたダイヤモンド膜の研磨された断面を水素プラズマでエッチングしてSEMで観察した顕微鏡写真である。図7は、従来の微粒ダイヤモンド膜の断面を同様にエッチングしてSEMで観察した顕微鏡写真である。図8(a)、(b)は、本発明で得られたラマン分光分析の図面である。図9(a)は、タップの正面図であり図9(b)及び(c)は、本発明で得られたタップの断面図である。

【0041】

本発明のダイヤモンド膜被覆工具は、図1からも明らかなように超合金やサーメットなどを基材5とし、この基材5の表面にダイヤモンド膜6が形成されている。ダイヤモンド膜6の成長過程が図2に示されている。本発明のダイヤモンド膜は図6に示す100nmオーダーの微細ダイヤモンドを一次粒子とし、それらが集まって二次粒子であるダイヤモンド結晶粒子2となる。さらに、ダイヤモンド結晶粒子2が集まって、三次粒子である数 μm から10 μm 程度の直径を持つ集合体3となり、集合体3が相互につながって所定の厚みのダイヤモンド膜となる。本発明では、図5(d)に示すように、ダイヤモンド膜の成長表面を構成するダイヤモンド結晶粒子2の平均粒径が1.5 μm 以下となる。

【0042】

集合体3の数は核発生密度の数に比例すると前記モデルから考えられる。核発生密度が小さい場合は、集合体3が隣の集合体に成長を阻害されるまで大きくなるので、集合体は大きくなる。しかしながら、核発生密度が高くなると集合体3は小さくなり、1つの集合体3を構成するダイヤモンド結晶粒子2の数も後述するように減少する。また、集合体3の間に生じる凹みが浅くなり、集合体を識別しにくくなる。

【0043】

本発明で得られたダイヤモンド膜の成長状態を図2に示す。まず最初の段階として、図2(a)に示すように、熱フィラメントCVD装置などに浸炭処理等の前処理を行った基材5をセットし、所定の条件の温度、圧力、雰囲気により、基材5表面にダイヤモンドの核1を生成させる。この核1は単結晶ダイヤモンドあるいは単結晶ダイヤモンドが凝集したものからなっており、これをそのまま同じ条件で成長させて、図2(b)に示すように、球状の集合体3を形成させる。球状の集合体3はダイヤモンドの結晶粒子2が集まったものである。

【0044】

そして図2(c)に示すように、集合体3を形成するダイヤモンド結晶粒子2を成長させると、主に基材5表面と垂直方向に成長し、それとともに基材5表面と平行方向にも成長する。すなわち放射状に成長する。この成長を継続させて、図2(d)に示すように、集合体3同士が結合し所定の厚みのダイヤモンド膜6となる所定の厚さになるまで行う。最終的にダイヤモンド膜の成長表面を構成するダイヤモンド結晶粒子2の平均粒径は1.5 μm 以下となり、工具として使用する場合に耐摩耗性の高いダイヤモンド膜が得られる。

【0045】

図5(a)、(b)および(c)はAFM(原子間力顕微鏡)で撮影したダイヤモンドの表面の凹凸状態を示す顕微鏡写真である。白い部分が高く、灰色から黒に近づくにつれて低くなっている。このうち図5(a)は、本発明のダイヤモンド膜の写真である。微細な粒子が集合して球状のダイヤモンド集合体を形成しているが、これは図2(b)～(c)に模式的に示した状態とよく似ている。

【0046】

図5(b)は、本発明で得られた別のダイヤモンド膜の表面状態である。この写真は、図5(a)に比較すると、全体がぼやけて見えるが、これは凹凸が殆どない平滑なダイヤモンド膜であることを示している。そして中央部に斜めに走る溝は、基材を研削した時に生じた研削痕である。図5(b)のように平坦なダイヤモンド膜の場合、切削時に工具が被削材へ食い付きにくい。そこで、基材の研削痕を大きくしたり、浸炭処理した後でダイヤモンド膜を被覆する前に塗布するダイヤモンドの密度を制御することにより、ダイヤモンド被覆の後

も凹凸が残るので食い付きのよい工具を製造できる。基材を研磨した場合には、ダイヤモンド膜も鏡面になり食い付きが悪い。

【0047】

図5(c)は、粗粒ダイヤモンド膜の比較例の写真である。比較例では、図3に示すように核が発生してその核が柱状晶として長さ方向と、横方向に成長し、隣り合う柱状晶が相互につながってやがてダイヤモンド膜を形成した例である。従って、よく成長している角ばったダイヤモンド結晶の粒子を観察できる。なお、写真の右側にあるスケールは、高低差を色の濃さで表現したもので、特定の部分と他の部分の色の濃淡を比較することにより起伏の高低差を把握することができる。なお、図5(a)および(c)は、後述する実施例7で作製した試験品35および36を観察したものである。また、図5(b)は、後述する実施例1の浸炭処理済の通常の超硬合金基材の上に、圧力1.3 kPaでダイヤモンドを合成したものである。

【0048】

図5(d)は、試験品35のダイヤモンド膜の表面状態を示すSEMの写真である。平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下のダイヤモンド結晶粒子を観察することができる。平均粒径の下限は、一次粒子である微細ダイヤモンドの粒径の大きさである。

【0049】

AFM(原子間力顕微鏡)とはプローブを試料表面に近接させたときにプローブと試料表面の間に作用する原子間力を一定に保ちながら、プローブを操作することにより試料表面の凹凸を画像化する顕微鏡である。AFMは、SEMや触針式面粗さ計あるいは光干渉型3次元面粗さ計では高低差を把握できないような、非常に微細な組織の凹凸を高精度に測定することができる。

【0050】

図6(a)、(b)は、本発明のダイヤモンド膜の断面図である。ダイヤモンド膜を基材と共に切断しその表面を研磨したのち、水素プラズマ中でエッチングし、SEMで観察したものである。上記エッチングの一般的な条件は、マイクロ波CVD装置で $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、 $0.13\sim 13\text{kPa}$ の水素雰囲気中で処理する。この図6のものは、 870°C 、 13kPa で30分間エッチングしたものである。本発明の図6(a)は基材から $1\mu\text{m}$ の、また(b)は基材から $6\mu\text{m}$ の位置の断面図である。(a)より(b)の方が大きな杉の葉状の柱状晶が集合している状態を示している。図7は、特許文献2のダイヤモンド膜の断面を図6と同じ方法で処理しSEM観察した図である。多層構造の境界面が黒く現れている。なお、図6(a)及び(b)は、後述する実施例7の試験品34で、図7のものは実施例6の試験品24のものである。

【0051】

以上の観察結果から本発明におけるダイヤモンド膜は、ダイヤモンド結晶の成長に特色があることが解る。本発明では、単結晶ダイヤモンドあるいは複数の単結晶ダイヤモンドが集合したものからなる核を発生させ、成膜の初期段階においてこの核を成長させて多結晶のダイヤモンド球状集合体を形成させている。これをさらに成長させると多結晶ダイヤモンドの結晶粒子が成長することで、集合体も成長し、隣り合った集合体は結合して膜状になっていく。

【0052】

上記のような成長状態は、以下のようなダイヤモンド膜の成長機構に基づくものと推定される。図6(a)、(b)からも明らかなように、それぞれの微細ダイヤモンドは、ダイヤモンド膜の成長方向に細長く成長し、その長径又は長さが $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 程度の長さに成長すると、成長が止まり、その先に新しくダイヤモンドが成長を開始する。この状態を、微細ダイヤモンドの短径に置き換えると、短径が $0.001\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下まで成長すると微細ダイヤモンドの成長が止まり、次の新しい微細ダイヤモンドが成長を開始する。

【0053】

そしてこれらの細くて短い柱状晶が杉の葉状に寄り集まってダイヤモンド結晶粒子を形

成し、それが集まってダイヤモンドの集合体を構成するものと考えられる。このような特殊なダイヤモンド膜は、特にダイヤモンド膜形成時の雰囲気圧力に大きく依存する。特に 0.13 ~ 6.5 kPa の圧力範囲で本願のダイヤモンド膜を得ることができる。

【0054】

ダイヤモンド膜の表面を図5(a)や図5(d)を参照して微視的に見ると、多数のダイヤモンド結晶粒子が存在している。これらのダイヤモンド結晶粒子の境界部すなわち結晶粒界には微細な溝が存在している。ダイヤモンド膜の表面は、多数のダイヤモンド結晶粒子で構成された集合体と、その集合体の境目となる細く黒く見える筋により形成される。

【0055】

図1の基材5の表面に存在する集合体3は、緩やかな凹凸を描くように起伏hを形成することが望ましい。起伏は、隣り合う球状のダイヤモンド集合体の凹凸のことで図1や図2(d)に示すとおりであり、平均表面粗さRaと概略比例する関係にある。この起伏の大きさを50nm以上900nm以下とすることで、単なる平滑な表面のダイヤモンド膜とは異なり、被加工物への食い付きが良くなり、加工中のビビリや工具の逃げが生じなくなる。このような効果をより向上させるとともに加工面粗さや耐溶着性、セミドライ切削における切削液の保持力などを向上させる観点から50nm以上700nm以下とするのがより好ましい。

【0056】

なお、核生成密度を高くして起伏を小さくするために、浸炭処理をした後でダイヤモンド膜6の被覆を行う前に基材5上に平均粒径が500Å以下のダイヤモンドを塗布しておくことよい。塗布の量としては例えば、集合体の数を、 2×10^4 個/mm² 以上できる程度の密度としておくのが望ましい。集合体の数を多くすることで、集合体の成長量が少なくてもお互いが結合してダイヤモンド膜を形成することが可能になる。よって、ダイヤモンド結晶粒子が小さく、薄いダイヤモンド膜を得ることができる。また、集合体の数を制御することにより、上記の起伏の大きさを容易に制御することが可能になる。また、用途によっては、基材の研削痕を用いて食い付きをよくすることもできる。この起伏hはAFMによって正確に測定することができる。

【0057】

図8(a)、(b)は、本発明で得られるダイヤモンド膜のラマンスペクトルの代表例である。なお、図8(a)、(b)において、横軸はRaman Shift(cm⁻¹)を、縦軸は強度を示す。ベースラインに対して1330cm⁻¹にあるダイヤモンドのピーク高さDと1550±150cm⁻¹にあるグラファイトと不定形炭素のピークのうち最も高い部分の高さをGとし、この比であるD/Gが0.5~5の範囲であることが望ましい。0.5未満であると、ダイヤモンド結合が少なすぎて耐摩耗性が低下し、5を越えるとダイヤモンド結合が多すぎて、膜の靱性が低下する。図8(a)では、D/Gの値が、0.78になっていることを示している。また、(b)では、1.43になることを示している。なお、図8(a)、(b)は、実施例7の試験品37と35のものである。

【0058】

また、本発明のダイヤモンド膜被覆工具の製造方法においては、基材5として超硬合金あるいはサーメットを使用するのが好ましいが、結合相金属の割合が多いとダイヤモンド膜6を被覆する際に煤を発生するため、ダイヤモンド膜6の形成を阻害したり、ダイヤモンド膜6と基材5との密着力が低下してしまう恐れがある。これを防止するために、基材5表面の結合相金属の割合は6質量%以下とすることが好ましい。結合相がゼロであってもかまわない。従来は、基材5表面付近の強度を確保する観点から、基材5表面の結合相金属の割合を0質量%とすることは好ましくなかったが、本発明においては結晶粒径の小さいダイヤモンド膜6であるので切削抵抗が小さく、基材5自身の破壊による工具折損は起こらないので問題ない。また、結合相金属の割合が低い層が基材5表面から20μmの深さまでであれば同様に工具折損は起こらない。上記の結合相金属の割合が低い層は、被覆された基材の断面を研磨し、EDX-SEMで結合相金属に関する線分析を行えば観察することができる。

【0059】

本発明のダイヤモンド膜被覆工具の望ましい製造方法は、基材として超硬合金またはサメットを準備し、基材を浸炭処理し、基材表面を酸処理して結合相金属の一部を除去し、基材の表面にダイヤモンドを塗布し、基材を熱フィラメントCVD装置にセットし、球状のダイヤモンド集合体を形成させてダイヤモンド膜を形成し、研磨することなくそのまま使用するものである。

【0060】

浸炭処理は、1～99体積%のメタン-水素の混合ガス雰囲気、圧力0.65～13.3kPa、800～1100℃の温度で、3～9時間の条件が望ましい。また、ダイヤモンド膜の形成は、1～5体積%のメタン-水素の混合ガス雰囲気、圧力0.1～6.9kPa、1800～2200℃のフィラメント温度で、720～900℃の基材温度でダイヤモンド膜を被覆するのが望ましい。

【実施例1】

【0061】

本発明の構成要件である多結晶ダイヤモンド集合体3の生成条件を確認するため、基材5として5質量%Coの超硬合金の短冊(10×10×1t(mm))を製作し、これへの成膜実験を行った。この基材5に浸炭処理を行ったものと、未処理のものを準備した。浸炭処理は、熱フィラメントCVD装置に基材5をセットし、1体積%メタン-水素混合ガス雰囲気、圧力13.0kPa、処理温度900℃で6時間浸炭させた。浸炭処理したものの飽和磁化は97.5～98.5G・cm³/gであったが、浸炭処理していないものでは80～83G・cm³/gであった。

【0062】

次にこれらの基材5に成膜圧力を1.3kPa、3.9kPa、6.5kPa、9.8kPaおよび13kPaの5種類で膜厚10μmのダイヤモンド膜6を形成させ、多結晶ダイヤモンド集合体3の形成の有無を確認した。この結果を、表1に示す。浸炭処理していないものは、合成圧力に関係なくダイヤモンド集合体は形成されなかった。また、ダイヤモンド形成圧力が9.8kPa以上の高い圧力領域では、例えば浸炭した基材でも、ダイヤモンド集合体を形成しなかった。このようにしてダイヤモンド集合体を形成したダイヤモンド結晶粒子の平均粒径は、1～1.5μmの範囲にあり、平均表面粗さはRa0.07～0.15μmであった。なお、5質量%Coに0.5質量%Crを加えた組成のものを結合相とした超硬合金を前記の条件で浸炭処理し、1.3kPaでダイヤモンド膜を形成させたところ、多結晶ダイヤモンド集合体が形成されていた。この場合も、他のダイヤモンド集合体を形成したものと同様、ダイヤモンド結晶粒子の平均粒径は、1.3μmであり、平均表面粗さは0.1μmであった。飽和磁化の値は、94G・cm³/gであり良好な被覆膜を得ることができた。

【0063】

【表1】

基材の 前処理	合 成 圧 力 (kPa)				
	1.3	3.9	6.5	9.8	13.0
浸炭処理	○	○	○	×	×
未処理	×	×	×	×	×

○：多結晶ダイヤモンド集合体を形成したもの

×：多結晶ダイヤモンド集合体を形成しなかったもの

【実施例2】

【0064】

ダイヤモンド膜6の表面の起伏hの大きさによる性能の差を確認するため、直径8mm

のエンドミルを製作し、性能評価を行った。基材5として5質量%Coの超硬合金を使用し、この基材5を熱フィラメントCVD装置にセットし、1体積%メタン-水素混合ガス雰囲気、圧力13.0kPa、処理温度900℃で6時間浸炭させた。この後、ダイヤモンド膜6が膜厚20 μ mとなるよう成膜を実施した。ダイヤモンド集合体はダイヤモンド膜を形成していて、ダイヤモンド結晶粒子の平均粒径は全て1.0~1.5 μ mの範囲にあった。ダイヤモンド粒子の結晶粒界は溝を形成していた。

【0065】

ダイヤモンド膜6の被覆は、熱フィラメントCVD装置により、水素流量1700sccm、メタン流量45sccm、圧力3.9kPa、フィラメント温度2120℃、基材温度760℃にして行った。水素含有量は1.5at%(原子%)になるようにし、基材5にダイヤモンドを塗布する量を変化させて核生成密度を変化させた。このようにして、ダイヤモンド結晶粒子2の径と起伏hの大きさの異なるダイヤモンド膜6が形成された6種類のエンドミルを製作し、ハイシリコンアルミニウム合金(A1-12質量%Si)の切削加工試験を行った。切削条件は、以下のものとした。

【0066】

切削速度(V): 400m/min
 回転数(N): 15923rpm
 送り速度(F): 1275mm/min
 一刀当たりの送り量(f): 0.04mm/rev
 径方向切込深さ(Rd): 0.05mm
 軸方向切込深さ(Ad): 18mm
 切削液: 水溶性エマルジョン

上記の条件で切削加工試験を行った結果を表2に示す。

【0067】

【表2】

試験品 No.	膜平均粗さ Ra(μ m)	起伏h (nm)	加工面粗さ Rmax(μ m)	寿命
1 (比較例)	0.005	30	7.85	3km以上
2 (本発明)	0.01	50	3.21	3km以上
3 (本発明)	0.07	300	1.71	3km以上
4 (本発明)	0.18	900	3.51	3km以上
5 (比較例)	0.28	1200	8.20	3km以上
6 (比較例)	0.35	1500	11.55	3km以上

【0068】

上記の結果からわかるように、平均表面粗さが0.01~0.2 μ mの範囲にあるとき、起伏hが50~900nmの範囲にあり、加工面粗さが優れているのに対し、平均表面粗さが0.005 μ mと小さく、起伏hが小さすぎると加工中にビブりが発生し、加工面粗さが低下した。また、表面粗さが0.2 μ mを越え、起伏hが大きいものについても、工具表面の凹凸が大きくなったことにより加工面粗さが低下した。また、試験品4のものについて膜になる前に成膜装置から取り出してダイヤモンド集合体の数を数えた結果、その数は、 5×10^4 個/mm²であった。この数は、成膜後のダイヤモンド集合体の数とも誤差範囲で一致していた。

【実施例3】

【0069】

ダイヤモンド膜6表面のRMSによる性能の差を確認するため、直径8mmのエンドミルを製作し、性能評価を行った。基材5として5質量%Coの超硬合金を使用し、これを熱フィラメントCVD装置にセットし、1体積%メタン-水素混合ガス雰囲気、圧力1

3. 0 kPa、処理温度 900℃で6時間浸炭させた。この後、ダイヤモンド膜6が膜厚 20 μmとなるよう成膜を実施した。

【0070】

ダイヤモンド集合体はダイヤモンド膜を形成していて、ダイヤモンド結晶粒子の平均粒径は全て0.7~1.0 μmとなっていた。ダイヤモンド膜6の被覆は、熱フィラメント CVD装置により、水素流量1700 sccm、メタン流量45 sccm、圧力3.9 kPa、フィラメント温度2120℃、基材温度760℃にして行った。水素含有量は1.5 at%になるように設定し、ダイヤモンド膜6の被覆条件を変えることにより、RMSの異なるダイヤモンド膜6が形成された6種類のエンドミルを製作し、ハイシリコンアルミニウム合金 (Al-12質量% Si) の切削加工試験を行った。切削条件は、実施例2と同じもので行い、その結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

試験品 No.	膜平均粗さ Ra (μm)	RMS (nm)	起伏 h (nm)	加工面粗さ Rmax (μm)	寿命
7 (本発明)	0.01	10	61	3.13	3 km以上
8 (本発明)	0.01	15	62	2.80	3 km以上
9 (本発明)	0.13	100	540	1.80	3 km以上
10 (本発明)	0.18	200	892	2.95	3 km以上
11 (本発明)	0.19	300	897	3.45	3 km以上

【0072】

上記の結果からわかるように、平均表面粗さが本発明の範囲であり、起伏 h が50~900 nmの範囲内であっても、RMSが10 nmのように小さくなったり起伏が300 nmのように大きくなると加工面粗さが粗くなる傾向が見られ、15~200 nmとするのがより好ましい結果となった。また、ダイヤモンド膜6の光沢もRMSが15~200 nmのものがより優れていた。

【実施例4】

【0073】

ダイヤモンド膜6に含まれる水素含有量の違いによる性能の差を確認するため、直径8 mmのエンドミルを製作し、性能評価を行った。基材5として5質量% Coの超硬合金を使用し、これを熱フィラメントCVD装置にセットし、1体積%メタン-水素混合ガス雰囲気、圧力13.0 kPa、処理温度900℃で6時間浸炭させた。この浸炭処理は、被覆される面の外縁から表面に沿って5 mm以上離れたところまで行った。この後、ダイヤモンド膜6が膜厚0.5 μmとなるよう成膜を実施した。

【0074】

ダイヤモンド膜6の被覆は、熱フィラメントCVD装置により、水素流量1700 sccm、圧力3.9 kPa、フィラメント温度2120℃、基材温度760℃にして行った。水素含有量を変化させるためにメタン流量を90 sccm (水素含有量: 6.0 at%)、70 sccm (水素含有量: 5.0 at%)、40 sccm (水素含有量: 1.0 at%)、20 sccm (水素含有量: 0.2 at%)とした。ダイヤモンド集合体はダイヤモンド膜を形成していて、ダイヤモンド結晶粒子の粒径は全て0.2~0.4 μmとした。また、各試験品の平均表面粗さRaは0.16~0.18 μmであったが、起伏 h およびRMSの値についてはナノメーターオーダーですべてのサンプルを統一することが困難であるため近似したものを製作し使用した。以上のように水素含有量の異なるダイヤモンド膜6が形成されたエンドミルにより、ハイシリコンアルミニウム合金 (Al-12質量% Si) の切削加工試験を行った。切削条件は、以下のものとした。

【0075】

切削速度 (V) : 400 m/min

回転数 (N) : 15923 rpm

送り速度 (F) : 1275 mm/min

一刃当たりの送り量 (f) : 0.04 mm/rev

径方向切込深さ (Rd) : 0.05 mm

軸方向切込深さ (Ad) : 18 mm

切削液: 水溶性エマルジョン

上記の条件で切削加工試験を行った結果を表4に示す。

【0076】

【表4】

試験品 No.	水素含有量 (at%)	起伏 h (nm)	RMS (nm)	加工面粗さ Rmax (μm)	3 km加工後の状態
12(本発明)	0.2	683	99	3.8	1ヶ所チッピング発生
13(本発明)	1.0	670	88	2.5	問題なし
14(本発明)	5.0	674	95	2.8	問題なし
15(本発明)	6.0	665	85	3.3	膜に若干摩耗あり

【0077】

上記の結果からわかるように、ダイヤモンド膜中の水素含有量が1~5 at% (原子比%) のものはチッピングおよび膜の摩耗において優れた性能を示したのに対し、水素含有量が少なくなるとチッピングが発生しやすくなり、また多すぎるとダイヤモンド膜6の耐摩耗性が低下するため摩耗が進行しやすかった。

【実施例5】

【0078】

ドリル基材5の表面層の結合相量を減らした組成とし、その層の厚みの違いにより、ダイヤモンド膜6の剥離や基材5の破壊の状況を確認するため、直径0.8 mmのドリルを製作し、性能評価を行った。基材5として5質量% Coの超硬合金を使用し、これを熱フィラメントCVD装置にセットし、1体積%メタン-水素混合ガス雰囲気、圧力13.0 kPa、処理温度900℃で6時間浸炭させた。この処理により、ダイヤモンドが被覆される面の外縁から表面に沿って5 mm以上離れたところまで浸炭させた。この後、基材5表面を硝酸で処理することにより結合相量を減らした層を形成させた。酸処理の時間の違いにより、結合相量が少ない組成とした層の厚みが異なる4種類の基材5を準備し、これらの基材5上にダイヤモンド膜6を20 μmの厚みで形成した。また、基材5表面を酸処理していない基材も用意し、同様にダイヤモンド膜6を形成した。

【0079】

ダイヤモンド集合体はダイヤモンド膜を形成していて、ダイヤモンド結晶粒子の粒径は全て0.5~0.8 μmとなっていた。ダイヤモンド膜6の被覆は、熱フィラメントCVD装置により、水素流量1700 sccm、メタン流量45 sccm、圧力3.9 kPa、フィラメント温度2120℃、基材温度760℃にして行った。平均表面粗さRaは0.14~0.15 μmの範囲にあり、起伏hおよびRMSの値についてはナノメーターオーダーですべてのサンプルを統一することが困難であるため近似したものを製作し使用した。水素含有量は1.5 at%になるように設定した。このようにして得られた5種類のドリルを用い、SiC仮焼結体の穴加工試験を行った。

【0080】

切削条件を以下に示す。

回転数 : 9550 rpm
 送り速度 : 1.9 m/min
 加工深さ : 1.6 mm
 切削試験の結果を表5に示す。

【0081】

【表5】

試験品 No.	結合相が少ない部分の厚み (μm)	起伏 h (nm)	RMS (nm)	寿命
16 (本発明)	0	550	120	500穴以上
17 (本発明)	10	535	97	500穴以上
18 (本発明)	20	562	128	500穴以上
19 (本発明)	30	544	118	500穴以上 (1ヶ所チッピング有り)
20 (本発明)	40	540	114	500穴以上 (3ヶ所チッピング有り)

【0082】

基材5表面に結合相量の少ない組成とした層を設けることにより、ダイヤモンド膜6との接合力を向上させることが可能になるが、上記の結果からわかるように、結合相量の少ない組成の層の厚みが20 μm 以下のものは特に優れた性能を示すことが確認された。しかしながら、結合相量の少ない組成の層の厚みが30および40 μm のものは基材強度低下によるチッピングが観察された。

【実施例6】

【0083】

本発明のダイヤモンド膜を被覆したタップ11の場合を説明する。図9(a)はタップ11の正面図であり、図9(b)と(c)はOを中心として回転するタップの1つの切刃の部分の一部断面図である。このタップ11は、超硬合金からなる基材14に、先端にネジ山が不完全形状の食い付き部12aと、これに連続して完全ねじ山形状の完全山部12bからなる切刃部12を有している。この切刃部12は、円周方向において螺旋状や直線状の工具溝13により分割されている。そして、研削された切刃部12には前述のダイヤモンド膜が被覆されている。なお、一般のタップでは食い付き部12aや完全山部12bの断面は、図9(b)に示すようにチャンファ面17のない形状となっている。

【0084】

本発明のダイヤモンド膜を被覆したタップと従来のダイヤモンド膜を被覆した従来のタップを製作し、性能評価の比較を行った。いずれも厚さ10 μm のダイヤモンドを被覆し、M3のネジ穴をあけるためのものである。本発明である試験品21~23と比較例である試験品24、25は、タップの正面図が図9(a)に示す4枚刃であって、その一部断面が図9(c)に示すチャンファ加工した基材14を用いた。比較例である試験品26は、正面図が図9(a)で一部断面が図9(b)に示す形状のチャンファのない基材14を用いた。

【0085】

基材14の材料は5質量%Coの超硬合金である。試験品21~25は、図9(b)においてすくい面15の角度 β を 3° とし、これにすくい角 α が -20° となるように切刃先端部18から逃げ部16にかけてチャンファ面17を形成した。チャンファ面17の面粗さRaは0.2 μm になるよう仕上げ、図9(c)に現れているチャンファ面17が示している幅を0.4 mmとした。また、試験品26は、M3のタップですくい面15の角度 β を -20° とし、チャンファ面を設けていない点が試験品21~25と異なる。

【0086】

これらの基材 14 を前処理として浸炭処理を行った。条件は、基材 14 を熱フィラメント CVD 装置にセットして、10 体積% メタン-水素ガス雰囲気、圧力 13 kPa、処理温度 900℃ で 6 時間浸炭させた。予備の加熱装置を用いてダイヤモンドが被覆される面において、基材表面の外縁から表面に沿って 5 mm 以上離れたところまで浸炭できるように加熱した。試験品 23 は、浸炭後基材の超硬合金の結合層である Co を表面から 20 μ m の深さに亘り硝酸により除去した。次に、超微粒多結晶ダイヤモンドを有機溶媒に分散させた溶液の中に試験品 21 ~ 26 の基材を浸漬し、超音波を照射して超微粒ダイヤモンドを基材に塗布した。

【0087】

ダイヤモンド膜の成膜は試験品 24 を除き熱フィラメント CVD 装置により、表 6 に示す条件で行った。ダイヤモンド膜はダイヤモンド集合体を形成していて、ダイヤモンド結晶粒子の粒径は表 7 に示すとおりであった。被覆層の厚さを 10 μ m に保つために、本発明の試験品 21 ~ 23 と比較例 25、26 は、膜厚が 9 μ m になると予想される時点で合成を中断し、実際の膜厚を測定した。その結果、いずれも 8.5 μ m 以上の厚さがあり、完成品では 10 μ m の厚さであった。ダイヤモンド膜の断面には、成長を一時中断させた痕跡が残っていた。

【0088】

試験品 24 は、特許文献 2 を再現したものである。浸炭処理を行わずサンドブラストにより表面の処理を行った。また試験品 24 は、熱フィラメント CVD 装置の代わりにマイクロ波装置を使用してダイヤモンドを被覆した。ダイヤモンドの核を付着させる工程と核を成長させる工程とで異なる条件とし、この条件を繰り返すことで成膜した。具体的には表 6 の試験品 24 の上段が核を付着させる工程の条件で、下段の条件が核を成長させる工程の条件である。核を成長させる工程は、結晶粒径が 1 μ m 以下になるよう処理時間を定めた。その結果、10 層で結晶粒径が 1 μ m 以下のダイヤモンド膜を成膜でき、本発明のような集合体からなるダイヤモンドを形成させなかったので起伏は存在しなかった。この試料の断面を研磨して水素プラズマエッチして得られた写真が図 7 である。

【0089】

【表 6】

試験品 No.	成膜圧力 (kPa)	成膜ガス (sccm)		成膜温度 (℃)	
		水素流量	メタン流量	フィラメント	基材
21(本発明)	3.9	1700	20	2120	760
22(本発明)	3.9	1700	45	2120	760
23(本発明)	3.9	1700	45	2120	760
24(比較例)	1	500	100	マイク	800
	3.9	500	10	ロ波	850
25(比較例)	13.3	1000	12	2150	760
26(比較例)	13.3	1000	12	2150	760

【0090】

成膜後のダイヤモンド膜の状態を表 7 に示す。試験品 21 ~ 23 の平均表面粗さ Ra は、0.16 ~ 0.18 μ m の範囲にあった。その他の試験品は、0.01 より小さかった。

【0091】

【表 7】

試験品 No.	起伏 (nm)	粒径 (μm)	水素量 (at%)	RMS (nm)	切削 抵抗 (N)	剥離 数 (個)	溶着 厚さ (μm)
21 (本発明)	680	0.5~0.8	0.2	97	6	1	0
22 (本発明)	670	0.5~0.8	1.5	95	6	0	0
23 (本発明)	690	0.5~0.8	1.5	101	6	0	0
24 (比較例)	なし	0.5~0.8	0	120	9	3	0
25 (比較例)	なし	10~12	0	396	10	4	1
26 (比較例)	なし	10~12	0	405	16	8	5

【0092】

これらのタップを用い、表面を非研磨の状態でMMC (Al-30質量% SiC) に形成した穴の加工を行い、加工数は、700穴とした。評価項目は、溶着の厚み、切削抵抗、ダイヤモンド膜の剥離数の3点とした。溶着の厚みは、切刃の食い付き部のすくい面の1ヶ所を測定した。切削抵抗は、1穴目から5穴目までの加工時のY軸(回転方向)方向の切削抵抗を測定しその平均値とした。剥離数とあるのは、上記の穴あけテストの後、1本のタップに現れた剥離箇所の数のことである。

【0093】

その結果を表7に示す。本発明のダイヤモンド膜を被覆したタップは、溶着が極めて少なく、ダイヤモンド膜の剥離も少なかった。特に水素含有量を1.5at%と多くした試験品22と浸炭処理の後に硝酸で酸処理して基材表面を傾斜組成とした試験品23には剥離が見られなかった。また、切削抵抗も小さく表面の微小な起伏により食い付きが良いことが分かる。これに対し、比較例である試験品24はダイヤモンド膜表面は最も平滑な膜であるが、滑りやすく食い付き難いため切削抵抗が高くなる傾向が見られた。また、ダイヤモンド膜を構成するダイヤモンドの粒径が大きい試験品25および26は溶着が発生し、ダイヤモンド膜の剥離も発生した。さらにダイヤモンド膜の表面粗さが粗く切削抵抗も大きくなった。

【0094】

以下タップの実施例についてまとめる。本発明のダイヤモンド膜を被覆したタップにおいては、図9(c)に示すようにネガ角のチャンファホーニングを形成することが好ましい。このような形状とすることで、軟質金属の溶着が防止されて構成刃先の形成を防止できる。同時に、切粉が細かく分断されて噛み込みが少なくなるばかりでなく、溶着が発生した場合においても溶着金属が自然に除去されやすくなる。加工が完了した後逆回転させて加工物からタップを抜く作業が必要であるが、チャンファホーニングを形成していると、この時に溶着が容易に除去される。チャンファホーニングは、食い付き部12aに形成するのが効果的であるが、完全山部12bにも同時に形成するのが好ましい。なお、チャンファ角は、 -60° 以上 -15° 以下の範囲が望ましい。

【実施例7】

【0095】

4質量%Co-WCの組成をもつ超硬合金製チップ(型番SEGN120308)を製作した。次に、熱フィラメントCVD装置に上記のチップをセットし、10体積%メタン-水素混合ガスの雰囲気、圧力6.5kPa、処理温度850℃で6時間浸炭処理した。そして、チップ表層部に結合相量が少ない組成となる部分が形成されるように、得られたチップを8%の硝酸液に浸漬し、チップ表層部において超硬合金中の結合相を除去した後よく洗浄、乾燥した。

【0096】

次に、チップに超微粒ダイヤモンドを塗布した。4～6 nmの粒径を有する多結晶ダイヤモンド粉末0.002 gをイソプロピルアルコール100 ccに分散させた。この液の中にチップを浸漬し、10分間超音波をかけて多結晶ダイヤモンドを塗布した。次に、メタン濃度2体積%、フィラメント温度2050℃、基材温度850℃、圧力は表8に示す条件とし、フィラメントとチップとの間隔を5 mmに設定し、ダイヤモンドを被覆した。ダイヤモンドの厚さは、試験品30～36のものは10 μm、試験品37は2 μmであった。チップは、表8の丸印の工程を経て製造され、丸印のない工程は省略された。ただし、成膜は試験品31～36のものは9 μm、試験品37のものは1.5 μmに達すると予想される時点で停止して実際の膜厚を測定し、不足分を追加して成膜した。一時停止した部分の断面にはその痕跡がのこっていた。本発明の試験品34の断面の状態が図6(a)、(b)である。

【0097】

【表8】

試験品 No.	浸炭	酸処理	ダイヤ 塗布	ダイヤ被覆時の圧力 (kPa)			
				0.5	1.3	3.9	13
30 (比較例)		○	○	○			
31 (本発明)	○		○		○		
32 (比較例)	○	○					○
33 (本発明)	○	○	○	○			
34 (本発明)	○	○	○		○		
35 (本発明)	○	○	○			○	
36 (比較例)	○	○	○				○
37 (本発明)	○	○	○			○	

【0098】

このようにして得られたダイヤモンド膜を調べたところ試験品30のものは浸炭処理をしていないことから、また32と36は、被覆時の圧力が高くダイヤモンド膜の表面において平均粒子径が1.5 μmを越えていて本発明の範囲外である。その他のものは、1.5 μm以下の微細な平均粒子径を持つものであった。

【0099】

以上のようにして製作したチップを使って切削試験を行った。被削材はハイシリコンアルミニウム (Al-18質量% Si) を使用し、切削条件は切削速度 $V = 800 \text{ m/min}$ 、送り $F = 0.1 \text{ mm/rev}$ 、切り込み量 $d = 0.5 \text{ mm}$ とし水性エマルジョン切削液を使用して行った。なお、切削長さを3000 mmとした。その結果、本発明の試験品33、34、35及び37は寿命が長く、被削材の表面仕上げ状態も優れていた。本発明の試験品31は前記の試験品と比較すると逃げ面で1か所小さな剥離が観察されたが十分に使用できるレベルであった。また、試験品34を用いて、X線回折、硬度および平均表面粗さを測定した。X線回折の強度比は、0.8であった。また硬度は7500 kgf/mm²、平均表面粗さ R_a は0.05 μmであった。

【産業上の利用可能性】

【0100】

本発明は、アルミニウム合金やマグネシウム合金などの難切削性でかつ加工面粗さが小さいことが要求される分野、ガラスエポキシ樹脂への穴開けなど切れ刃として鋭利な切削が要求される分野に適用できる。さらには、アルミナや炭化珪素、窒化珪素などのセラミックスの切削加工などの用途にも適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】 本発明のダイヤモンド膜被覆工具において表面付近の断面概念図である。

【図2】 本発明の製造方法におけるダイヤモンドの成長状態を示す図で、(a)から(d)

はその過程を示す。

【図 3】従来の製造方法におけるダイヤモンドの成長状態を示す模式図で、(a)から(b)はその過程を示す。

【図 4】従来の改良された製造方法におけるダイヤモンドの成長状態を示す模式図で、(a)から(d)はその過程を示す。

【図 5-(a)】図 5-(a)は A F M による顕微鏡写真であって、本発明のダイヤモンド膜の表面状態を示す図である。

【図 5-(b)】図 5-(b)は A F M による顕微鏡写真であって、別の本発明のダイヤモンド膜の表面状態を示す図である。

【図 5-(c)】図 5-(c)は A F M による顕微鏡写真であって、比較例のダイヤモンド膜の表面状態を示す図である。

【図 5-(d)】図 5-(d)は S E M による顕微鏡写真であって、本発明のダイヤモンド膜の表面状態を示す図である。

【図 6】図 6(a)および(b)は顕微鏡写真であって、いずれも本発明で得られたダイヤモンド膜の断面図である。

【図 7】図 7 は顕微鏡写真であって、比較例のダイヤモンド膜の断面図である。

【図 8 (a)】図 8(a)は、本発明で得られた、ダイヤモンド膜のラマン分光分析の図面である。

【図 8 (b)】図 8(b)は、本発明で得られた、ダイヤモンド膜のラマン分光分析の図面である。

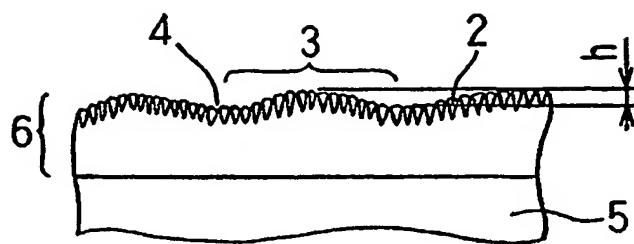
【図 9】図 9(a)は本発明のタップの正面図であり、図 9(b)および(c)は、本発明のタップの断面図である。

【符号の説明】

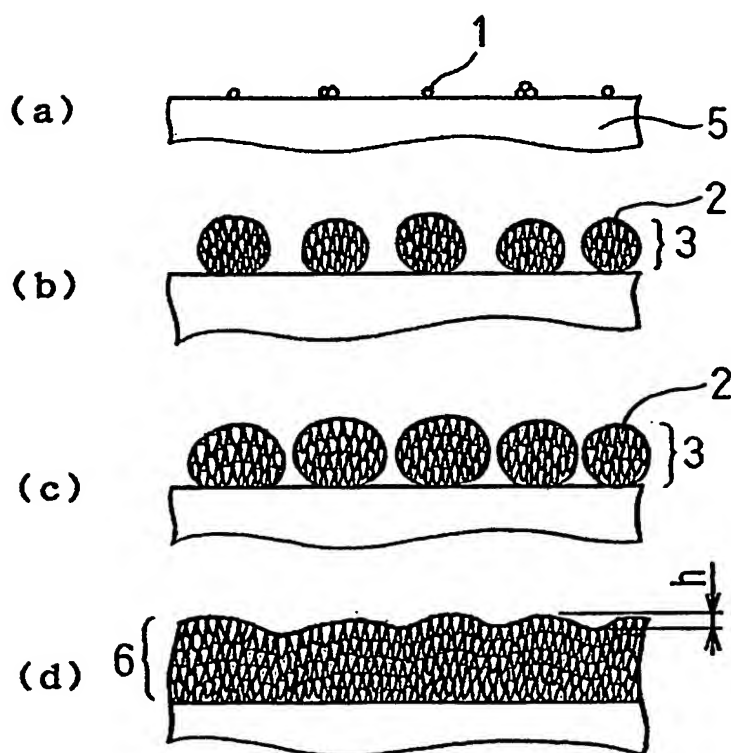
【0102】

- 1 核
- 2 ダイヤモンド結晶粒子
- 3 集合体
- 4 溝
- 5 基材
- 6 ダイヤモンド膜
- 11 タップ
- 12 切刃部
- 12a 食い付き部
- 12b 完全山部
- 13 工具溝
- 14 基材
- 15 すくい面
- 16 逃げ部
- 17 チャンファ面
- 18 切刃先端部
- α 本発明タップのすくい角
- β 従来タップのすくい角
- h 起伏
- 0 中心
- W 結晶粒径

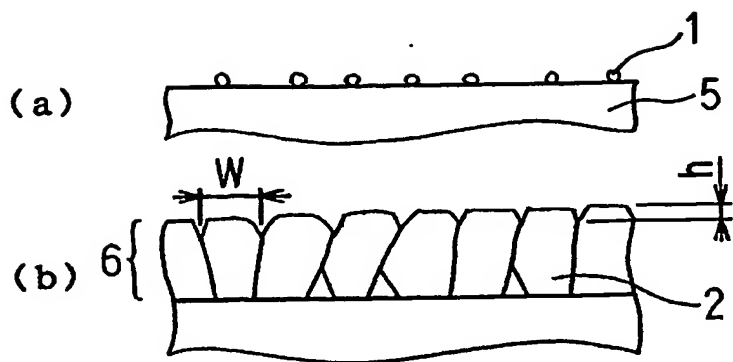
【書類名】 図面
【図 1】



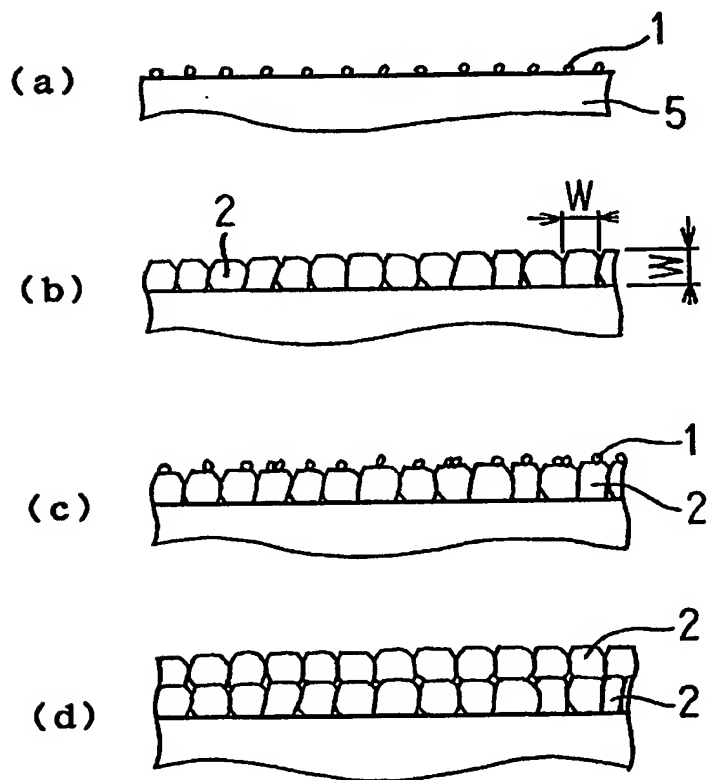
【図 2】



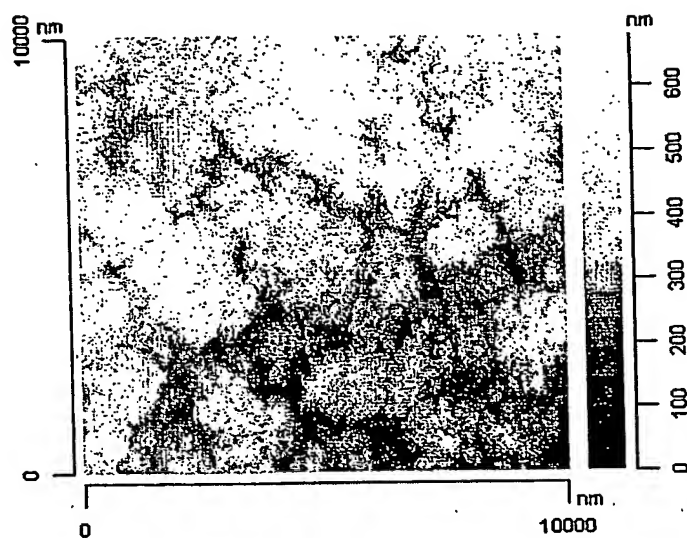
【図 3】



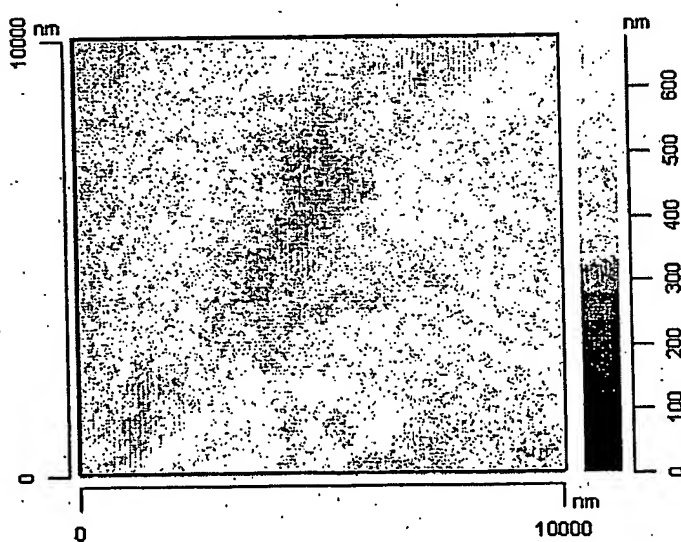
【図 4】



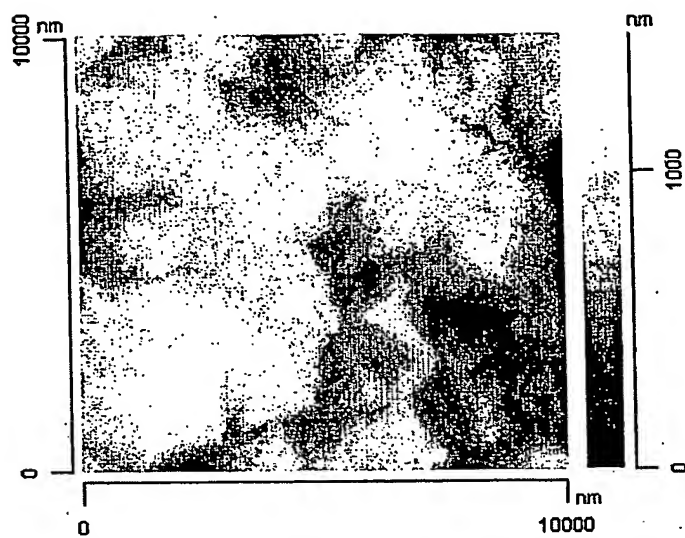
【図 5 - (a)】



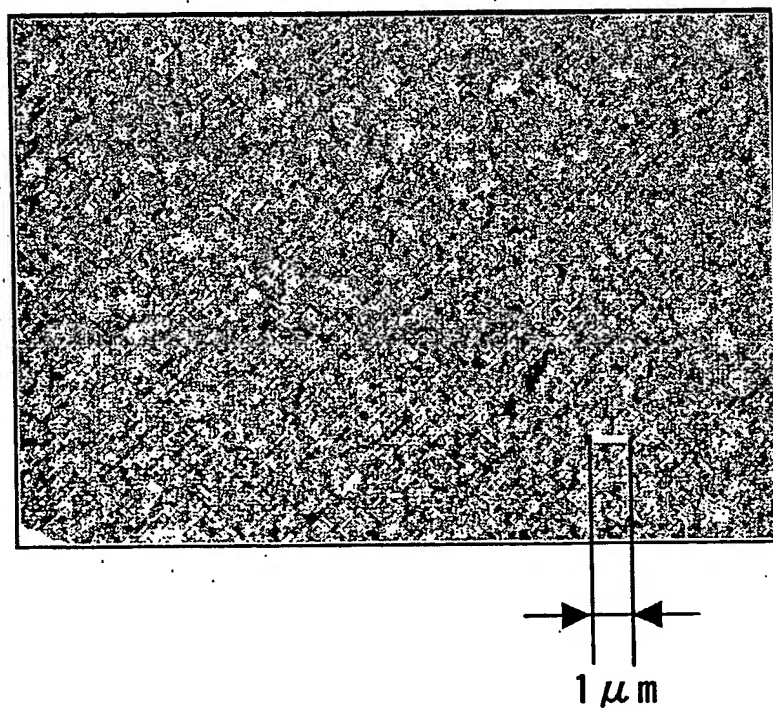
【図 5 - (b)】



【図 5 - (c)】

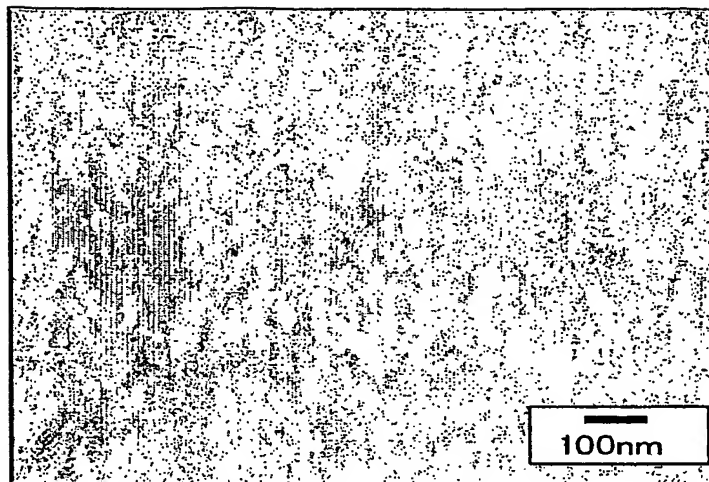


【図 5 - (d)】

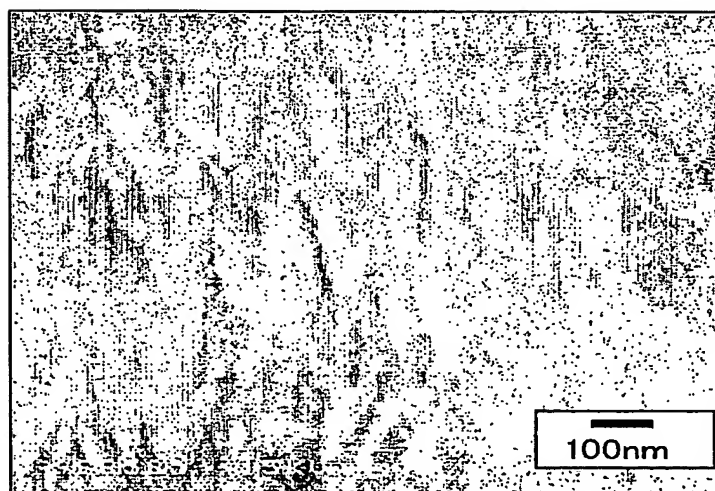


【図 6】

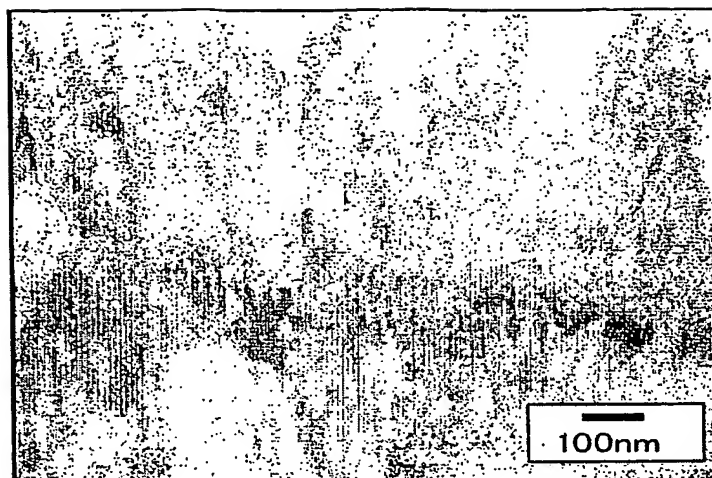
(a)



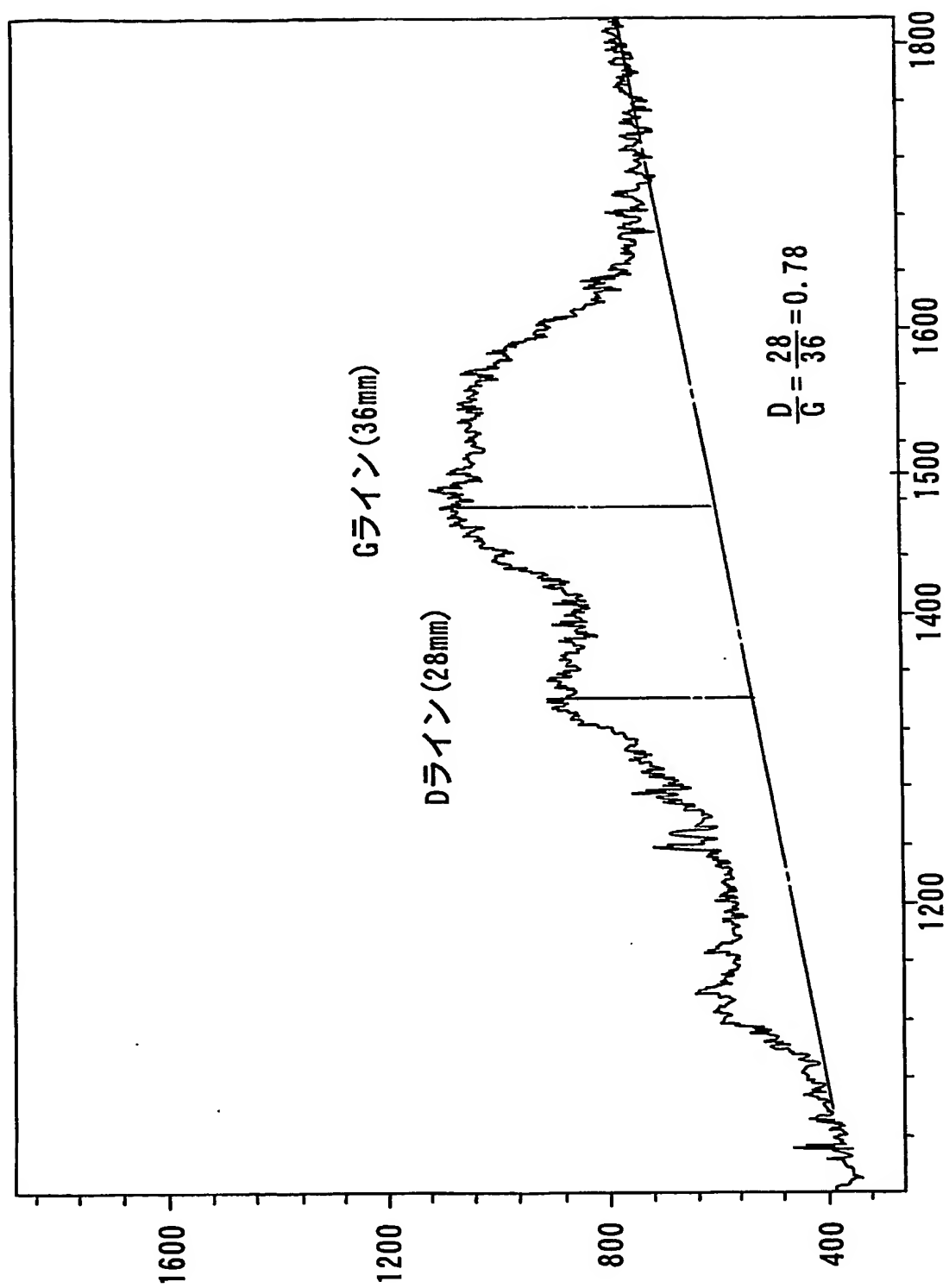
(b)



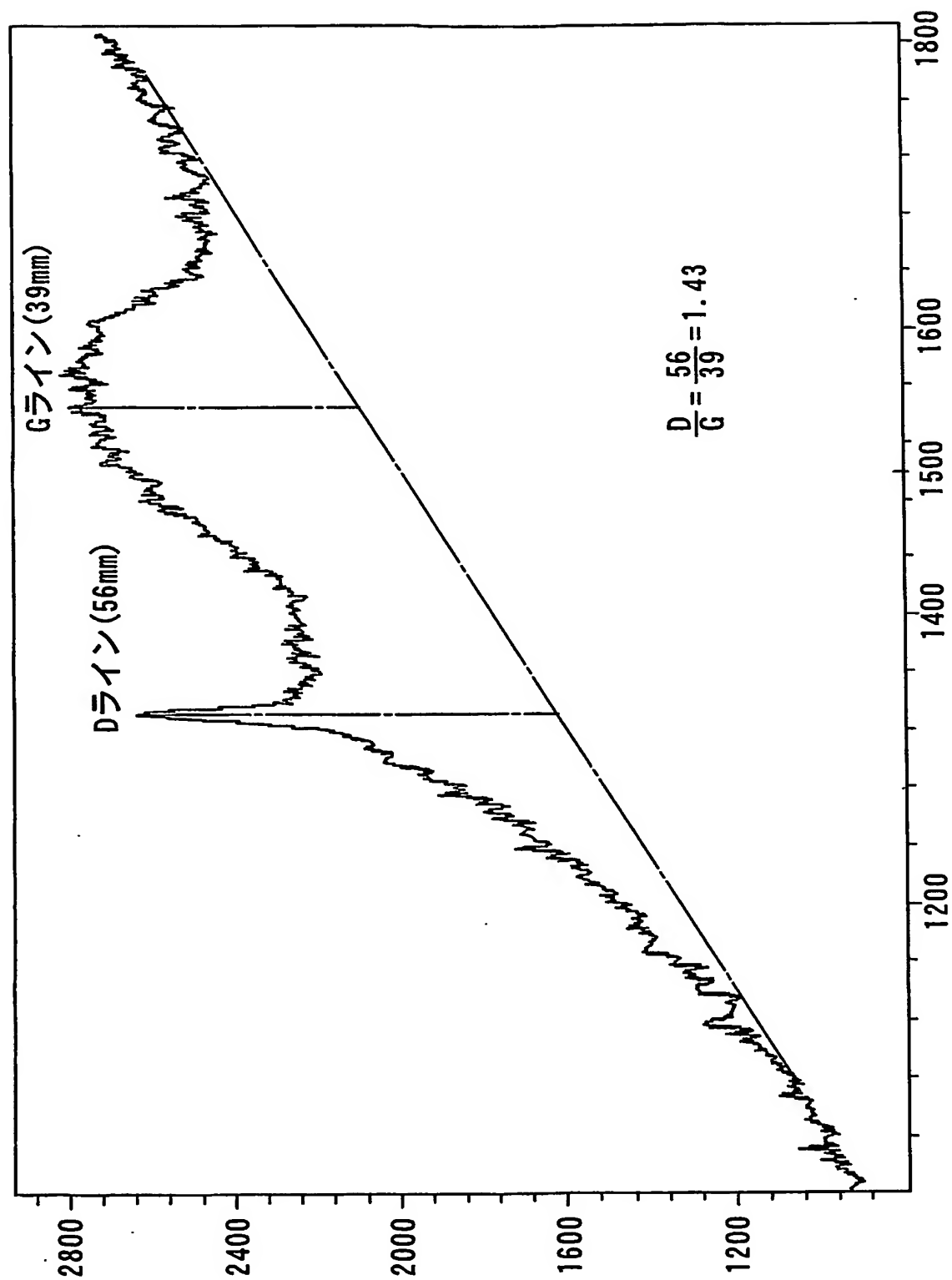
【図 7】



【図 8 (a)】

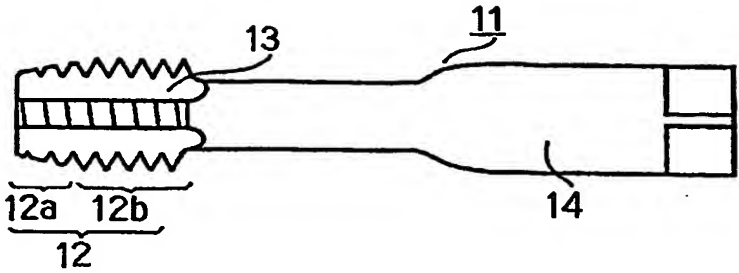


【図8 (b)】

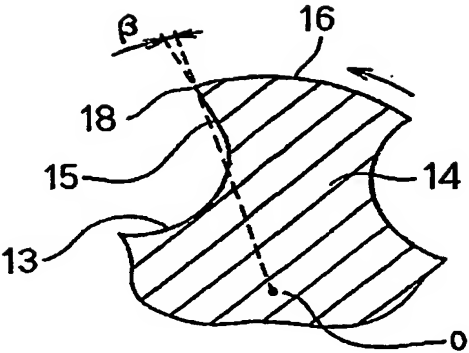


【図 9】

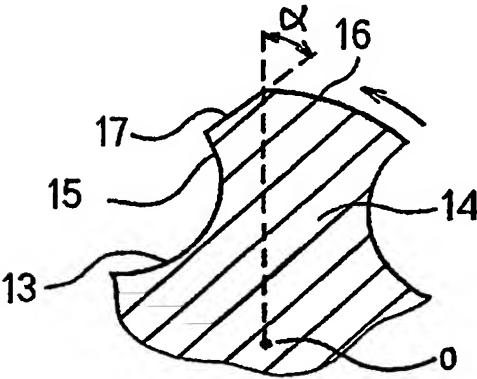
(a)



(b)



(c)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 切削性能・耐摩耗性・耐溶着性・加工面粗さの優れたダイヤモンド膜被覆工具およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基材の表面にダイヤモンドの膜が被覆されたダイヤモンド膜被覆工具であって、前記基材が超硬合金またはサーメットであり、前記ダイヤモンド膜の成長表面を構成するダイヤモンド結晶粒子の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下であり、前記ダイヤモンド膜の厚さが $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、前記ダイヤモンド膜の平均表面粗さが R_a で $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下であるダイヤモンド膜被覆工具である。このようなダイヤモンド膜被覆工具は、超硬合金やサーメットからなる基材を浸炭処理してダイヤモンド膜を成長させることにより得ることができる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 2 8 3 8 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 1 0 3]

1. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 0 年 1 0 月 1 6 日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都台東区北上野二丁目 2 3 番 5 号
株式会社アライドマテリアル

特願 2 0 0 3 - 2 8 3 8 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 3 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友電気工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.